

环戊二烯基(或茚基)二氯化钕体系 催化丁二烯聚合反应动力学*

钱汉英 于广谦 陈文启

(中国科学院长春应用化学研究所)

环戊二烯基(或茚基)轻稀土二氯化物 $C_5H_5NdCl_2 \cdot nC_4H_8O$ (C_5H_5 为环戊二烯基、 C_4H_8O 为四氢呋喃、Ln 代表 Pr 或 Nd、 $n = 0, 1, 2, 3$)、 $C_5H_5LnCl_2 \cdot HCl \cdot nC_4H_8O$ 、 $C_9H_7LnCl_2 \cdot nC_4H_8O$ 和 $C_9H_7LnCl_2 \cdot HCl \cdot nC_4H_8O$ (C_9H_7 为茚基)^[1,2] 能与烷基铝组合形成一类新型丁二烯聚合催化剂^[2,3]。虽然稀土催化丁二烯聚合反应动力学已有报道^[4-8]，但是其催化体系、聚合条件和研究方法各不相同。过去的研究多应用稳态动力学处理方法侧重于聚合速度的研究。本文的目的在于通过聚合物活性链的变化，考察 $C_5H_5NdCl_2 \cdot nC_4H_8O$ (或 $C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$) - $Al(i-C_4H_9)_3$ [或 $AlH(i-C_4H_9)_2$] 催化体系中丁二烯聚合反应动力学规律。

将 10 毫升的玻璃管加热，反复抽空充氮。加入稀土化合物及烷基铝汽油溶液，球磨并陈化过夜。用前补加汽油。环烷酸三元催化体系按 $Nd(naph)_3$ 加 $Al(i-C_4H_9)_2Cl$ 加 $Al(i-C_4H_9)_3$ 配制。

在氮气保护下，聚合瓶中加入 50 毫升丁二烯汽油溶液，恒温水浴至聚合温度 ($\pm 1^\circ C$ ，瓶内外温差小于 $2^\circ C$)，加入定量催化剂，振荡进行聚合反应。在不同时间取出聚合瓶，用含防老剂的乙醇溶液终止反应。干燥聚合物至恒重，计算转化率。数据取重复 2—6 次平均值，平均偏差为 $\pm 1.5\%$ 。

特性粘数在甲苯中用乌氏粘度计于 $30^\circ C$ 测定，按 $[\eta] = 3(\eta_r^{1/3} - 1)/C$ 计算。分子量分布用简易 GPC 法测定。

1. 几种稀土催化体系引发丁二烯聚合动力学的比较

在通常条件下 ($[Al]/[Nd]$ 克原子比为 30, $50^\circ C$)， $C_5H_5NdCl_2 \cdot C_4H_8O$ (或 $C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$) - $Al(i-C_4H_9)_3$ 体系以及 $Nd(naph)_3$ - $Al(i-C_4H_9)_2Cl$ - $Al(i-C_4H_9)_3$ 和 $NdCl_3 \cdot 2C_4H_8O$ - $Al(i-C_4H_9)_3$ 体系催化丁二烯聚合的转化率动力学曲线如图 1 所示。从图 1 可见，除 $Nd(naph)_3$ 体系外，其余三种体系动力学曲线相似。

催化剂浓度相同，起始单体浓度不同的转化率曲线表明，单体的转化率与起始浓度无关。因此聚合速率对单体浓度是一级关系。起始催化剂浓度不同的实验结果表明，聚合速率对活性中心浓度也呈一级关系。因此可表示为 $-d[M]/dt = K_p[C^*][M] = K[M]$ 。式中 K_p 为链增长速率常数， $[C^*]$ 为活性中心浓度， $[M]$ 为单体浓度， K 为聚合速率常

* 1982 年 12 月 3 日收到。

数。所求出 K 值见表1。按键谷勤聚合反应动力学分类^[9],由表1可知,在上述 $C_9H_7NdCl_2 \cdot C_4H_8O$ 、 $C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 和 $NdCl_3 \cdot 2C_4H_8O$ 体系中,随反应进行, K 值不断增加,即活性中心浓度随聚合时间而增长,其聚合历程为缓慢引发非稳态。在 $Nd(naph)_3$ 体系中,随反应进行, K 值减小,活性中心浓度随聚合时间增加而减少,其历程则属迅速引发非稳态。

表1 各催化体系的聚合速率常数 K 值的比较

聚合时间 (分)	转化 率及 K 值	$C_9H_7NdCl_2 \cdot C_4H_8O$		$C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$		$NdCl_3 \cdot 2C_4H_8O$		$Nd(naph)_3$ ^[5]	
		转化率 (%)	$K \times 10^{-4}$ (秒 ⁻¹)	转化率 (%)	$K \times 10^{-4}$ (秒 ⁻¹)	转化率 (%)	$K \times 10^{-4}$ (秒 ⁻¹)	转化率 (%)	$K \times 10^{-4}$ (秒 ⁻¹)
5								8.2	4.93
10		2.56	0.84	2.43	1.07	1.70	1.25	17.2	3.10
15								21.6	2.25
20		6.06	0.89	8.44	1.15	6.04	1.29	27.3	1.93
25								31.4	1.77
30		11.79	0.94	17.88	1.23	13.97	1.48	37.4	1.65
40		16.42	0.99	23.79	1.32	21.07	1.62		
45								43.0	1.47
60				37.65	1.58	29.17	5.99		
80		37.87	1.30	51.60	1.95	52.17	2.62		
90				55.50	2.20				
100		44.80	1.53			68.09	3.86		
120		59.04	1.87						

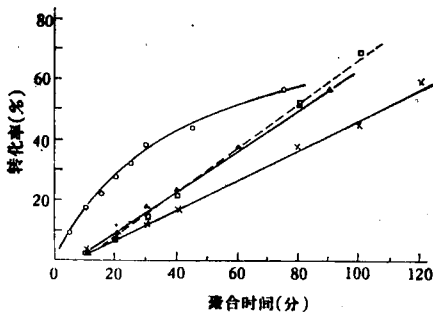
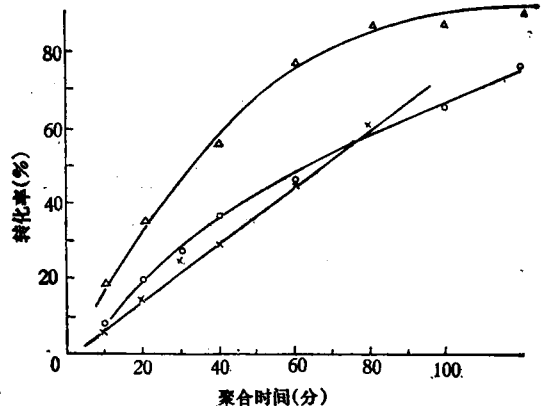


图1 丁二烯聚合反应动力学曲线

$[Nd] = 0.56 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[Al] = 1.68 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[M]_0 = 1.11 \text{ mol/l}$; 溶剂:汽油; 50°C ; $(Nd(naph)_3 \text{ 体系}; Al(i-C_4H_9)_2Cl = 1.68 \times 10^{-4} \text{ mol/l})$

○ $Nd(naph)_3$; × $C_9H_7NdCl_2 \cdot C_4H_8O$; ▲ $C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$; □ $NdCl_3 \cdot 2C_4H_8O$

图2 $C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 体系不同 $[Al]/[Nd]$ 比的转化率曲线

$[M]_0 = 1.11 \text{ mol/l}$; $[Nd] = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; 溶剂汽油; 50°C ; $Al(i-C_4H_9)_2H$, $[Al]/[Nd]$: ×30; ○60; △90

然而上述结果只是在一定实验条件下取得的,当实验条件改变时,其结果也会发生变化。

2. 反应条件对聚合历程的影响

(1) 催化浓度

$C_5H_7NdCl_2 \cdot C_4H_8O$ 、 $C_5H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 和 $NdCl_2 \cdot 2C_4H_8O$ 三种体系中,不同钕浓度反应的转化率与时间的关系均为直线。但随稀土浓度的增加,直线斜率增大,说明聚合历程没有改变,仅聚合速率增大,是由于稀土用量增加所致。

(2) 环基铝与稀土化合物的克分子比

烷基铝与稀土克分子比的改变,对 $C_5H_7NdCl_2 \cdot 2C_4H_8O$ 体系的反应历程没有影响,仍然是缓慢引发非稳态聚合反应。然而 $C_5H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 体系,随着 $[Al]/[Nd]$ 克分子比的增大,不仅初期聚合反应速率增加,而且历程也发生变化,由缓慢引发非稳态聚合变为迅速引发稳态聚合(图 2、3)。

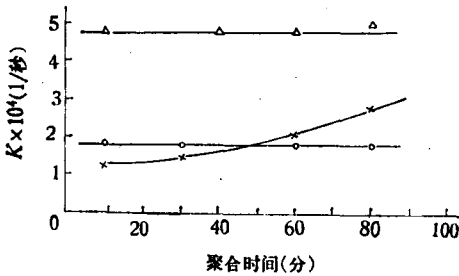


图 3 $C_5H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 体系聚合速率常数的变化
图例及条件同图 2

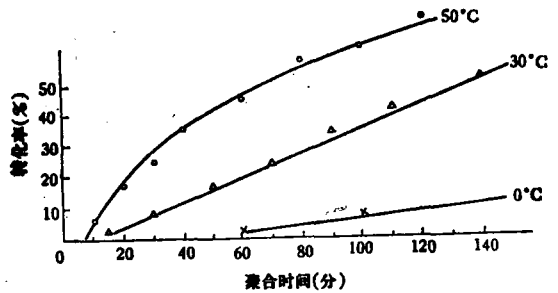


图 4 不同温度下的聚合动力学曲线
聚合条件同图 2; $[Al] = 6.72 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

(3) 聚合温度

图 4 表明,在 $C_5H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 体系中,0 和 30°C 时,为缓慢引发非稳态聚合,而 50°C 时, K 值不随聚合时间改变,为迅速引发稳态聚合。它与环烷酸钕体系在不同温度时的催化聚合历程类似。但具体结果有所不同^[2,5]。上述结果表明,适当地提高温度,对于加大引发速度,缩短聚合时间是有利的。

3. 聚合物的分子量分布与反应历程的关系

除用上述动力学方法对聚合历程进行研究外,还通过 GPC 法进行考察,取得一致结果。

在 $C_5H_7NdCl_2 \cdot 2C_4H_8O$ 体系的缓慢引发非稳态聚合中,随聚合时间的增加,转化率升高,分子量降低,即峰高降低,峰位置不移。这是引发速度缓慢,活性中心浓度不断增加,低分子量级分增加,大分子含量相对减少所致。与 K 值增大,特性粘数下降的结果一致。

在 $C_5H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 体系的迅速引发稳态聚合中,反应初期随时间增加,转化率升高,峰高增大,峰位置不移,则是引发速度迅速,活性中心浓度不变,大分子含量相对增加。而后期链转移作用逐渐增大,致使分子量趋于恒定,与动力学方法测得的 K 值恒定,特性粘数前期升高而后期趋于定值的结果一致。

参 考 文 献

[1] 陈文启、于广谦、肖淑秀、黄景琴、高学琴,科学通报,1983,28(17),1043.

- [2] 于广谦、陈文启、王玉玲, 科学通报, **1983**, 28 (7), 408.
[3] 陈文启、肖淑秀、王玉玲、于广谦, 科学通报, **1983**, 28 (22), 1370.
[4] 沈之荃、欧阳均、龚仲元, 高分子通讯, **1965**, 7 (3), 193.
[5] 于广谦、胡振亚, 高分子通讯, **1980**, (6), 321.
[6] 麇晶余、杨继华、逢速芬、欧阳均, 中国科学院应用化学研究所集刊, **1981**, 17 集, 78; 吉林省 1982 年化学年会论文摘要汇编.
[7] 嵇显忠、逢速芬、李玉良、欧阳均, 吉林省 1982 年化学年会论文摘要汇编.
[8] 潘恩黎、仲崇祺、谢德民、欧阳均, 化学学报, **1982**, 40 (4), 301.
[9] 键谷勤, 高分子, **1966**, 15 (169), 287.

KINETICS OF BUTADIENE POLYMERIZATION WITH CYCLOPENTADIENYL (OR INDENYL) NEODYMIUM DICHLORIDE-ALUMINIUM ALKYL CATALYTIC SYSTEMS

Qian Hanying, Yu Guangqian and Chen Wenqi
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Kinetics of butadiene polymerization with $C_5H_5NdCl_2 \cdot THF$ (or $C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot THF$)- $i-Bu_3Al$ catalyst systems were studied at $50^\circ C$. When $[Al]/[Nd] = 30$, the process of polymerization using both catalytic systems belongs to the type of slow initiated, non-steady state reaction. If $[Al]/[Nd] \geq 60$, the polymerization process by $C_9H_7NdCl_2 \cdot HCl \cdot THF$ system becomes the type of rapid initiated, steady state reaction, while the process induced by $C_5H_5NdCl_2 \cdot THF$ system under this condition remains unchanged. When $[Al]/[Nd] = 60$ and at polymerization temperature 30 or $0^\circ C$ the polymerization process in these two systems changes to slow initiated, non-steady state reaction again. The above results were verified by the molecular weight distribution curves.